

NL 04/680

KONINKRIJK DER



NEDERLANDEN



Bureau voor de Industriële Eigendom

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

REC'D	01 NOV 2004
WIPO	PCT

Hierbij wordt verklaard, dat in Nederland op 2 oktober 2003 onder nummer 1024437,  
ten name van:

**NEDERLANDSE ORGANISATIE VOOR TOEGEPAST-  
NATUURWETENSCHAPPELIJK ONDERZOEK TNO**  
te Delf

een aanvraag om octrooi werd ingediend voor:

"Coating welke is aangebracht op een substraat, een zonnecel, en werkwijze voor het aanbrengen  
van de coating op het substraat",

en dat de hieraan gehechte stukken overeenstemmen met de oorspronkelijk ingediende stukken.

Rijswijk, 14 oktober 2004

De Directeur van het Bureau voor de Industriële Eigendom,  
voor deze,

Mw. D.L.M. Brouwer

## UITTREKSEL

De uitvinding heeft betrekking op een coating welke is aangebracht op een substraat, omvattende tenminste een eerste film en een tweede film die op elkaar zijn aangebracht en elk een transparant geleidende oxide en een elektronendonor omvatten, waarbij de tweede film in relatieve zin tenminste 10 procent minder elektronendonor omvat dan de eerste film. De uitvinding heeft ook betrekking op een zonnecel omvattende een coating volgens de uitvinding. Tevens heeft de uitvinding betrekking op een werkwijze voor het aanbrengen van de coating volgens de uitvinding op een substraat, waarin tenminste een eerste en tweede mengsel die elk één of meer precursors voor een transparant geleidend oxide en een elektronendonor omvatten op het substraat worden aangebracht, waarbij het tweede mengsel zodanig is samengesteld dat in relatieve zin tenminste 10 procent minder elektronendonor in de film worden ingebouwd in vergelijking met de film gedeponeerd door het eerste mengsel.

**Titel: Coating welke is aangebracht op een substraat, een zonnecel, en werkwijze voor het aanbrengen van de coating op het substraat**

De uitvinding heeft betrekking op een coating welke is aangebracht op een substraat, een zonnecel omvattende de coating volgens de uitvinding, en een werkwijze voor het aanbrengen van de coating op een substraat.

Het is bekend dat voor zonnecellen de bovenste elektrode 5 tenminste moet voldoen aan de volgende eisen, teneinde een goede efficiëntie te bewerkstelligen:

1. de elektrode moet een hoge transparantie voor het invallende licht vertonen;
2. de elektrode moet een goede geleiding van de in de actieve laag 10 opgewekte stroom bewerkstelligen; en
3. de oppervlaktemorfologie van de elektrode dient zodanig te zijn dat het invallende licht wordt ingevangen in de zonnecel.

Bekende materialen die aan deze eisen goed kunnen voldoen 15 zijn de zogenaamde transparant geleidende oxides zoals tinoxide, zinkoxide of indium-tinoxide. Dit zijn halfgeleiders met een zodanige bandgap dat licht in het visuele spectrum wordt doorgelaten. Om een juiste geleiding te bewerkstelligen, en dus aan de tweede eis te voldoen, wordt een beperkt aantal vrije elektronen in dit materiaal gecreëerd door toevoeging van dopant en/of door het creëren van zuurstofdeficiënties.

20 Om aan de derde eis te voldoen moet de bovenste elektrode een optimale oppervlaktemorfologie hebben waardoor het invallende licht wordt gebroken en de afgelegde afstand door de onderliggende actieve laag zodanig toeneemt dat de efficiëntie van de zonnecel aanmerkelijk wordt verbeterd.

Een dergelijke toepassing is bijvoorbeeld bekend uit het 25 Japanse octrooischrift 05 067797 waarin een bovenste elektrode is omschreven die tinoxide omvat waarvan de dominante kristallijne oriëntatie

de (200) oriëntatie is, en waarmee een verhoogde efficiëntie van een zonnecel wordt bewerkstelligd.

Uit recentelijk onderzoek is echter gebleken dat bij de in de praktijk gebruikte bovenste elektroden, ook die welke in het Japanse 5 octrooischrift zijn beschreven, de eis van een goede elektrische geleiding van de bovenste elektrode op gespannen voet staat met de eis dat de elektrode tevens een optimale oppervlaktemorfologie moet hebben. Hieruit kan men concluderen dat de efficiëntie van de bekende zonnecellen zeker nog niet optimaal is.

10 Verrassenderwijs is nu gevonden dat een bovenste elektrode voor een zonnecel ontwikkelt kan worden die zowel een goede elektrische geleiding vertoont en een optimale oppervlaktemorfologie heeft, wanneer de elektrode uit een coating bestaat die tenminste twee films omvat die beide een transparant geleidende oxide en een elektronendonor omvatten, en de 15 gehalten aan elektronendonor in beide films verschillen.

20 Verrassenderwijs is tevens gevonden dat, in tegenstelling tot wat bekend is uit het Japanse octrooischrift 05 067797, een (200) dominante oriëntatie geen voorwaarde is voor een optimale inkoppeling van het licht in de zonnecel en dat een minstens even goede inkoppeling kan worden verkregen met een dominante (211) en (110) oriëntatie.

25 De uitvinding heeft derhalve betrekking op een coating welke is aangebracht op een substraat, omvattende tenminste een eerste film en een tweede film die op elkaar zijn aangebracht en elk een transparant geleidend oxide en een elektronendonor omvatten, waarbij de tweede film in relatieve zin tenminste 10 procent minder elektronendonor omvat dan de eerste film.

30 De coating kan eventueel ook bestaan uit een of meerdere films welke zijn aangebracht op een substraat, waarbij de samenstelling van de coating over de dikte een zodanige gradiënt vertoont dat het later aangebrachte materiaal in relatieve zin tenminste 10 procent minder elektronendonor omvat dan het eerder aangebrachte materiaal.

De eerste film kan op een substraat zijn aangebracht of het kan op de actieve laag van een zonnecel zijn aangebracht. Bij voorkeur wordt de eerste film op een substraat aangebracht.

In de coating volgens de uitvinding omvat de tweede film in 5 relatieve zin tenminste 10 procent minder elektronendonor dan de eerste film. Bij voorkeur omvat de tweede film in relatieve zin tenminste 25 procent minder elektronendonor dan de eerste film. Bij nog meer voorkeur omvat de tweede film in relatieve zin tenminste 50 procent minder elektronendonor dan de eerste film.

10 Als elektronendonor kunnen hierbij zuurstofdeficiënties en/of de gebruikelijke dopants worden toegepast. De eerste en tweede film kunnen één of meer dopants omvatten. In een geschikte uitvoeringsvorm omvatten de eerste en tweede film elk één bepaalde type dopant. Bij voorkeur wordt in de eerste en tweede film hetzelfde type dopant gebruikt of 15 bevat slechts een van beide films een dopant en bevat de andere film zuurstofdeficiënties. Bij voorkeur worden de dopants gekozen uit de groep van fluor, antimoon, chloor, tin, zink, gallium, boor, niobium en/of aluminium. Bij meer voorkeur worden de dopants gekozen uit de groep van fluor, chloor, antimoon en/of niobium, en bij nog meer voorkeur omvat de 20 dopant fluor.

Bij voorkeur is de elektronendonor in de tweede film aanwezig in een hoeveelheid van hoogstens 13 atoomprocent, en bij nog meer voorkeur in een hoeveelheid van hoogstens 8 atoomprocent.

Bij voorkeur is de elektronendonor in de eerste film aanwezig 25 in een hoeveelheid van hoogstens 15 atoomprocent, en bij nog meer voorkeur in een hoeveelheid van hoogstens 10 atoomprocent.

Als transparant geleidend oxide kunnen de gebruikelijke materialen worden toegepast. De eerste en tweede film kunnen één of meer types transparant geleidende oxides omvatten. In een geschikte 30 uitvoeringsvorm van de uitvinding omvatten de eerste en tweede film elk

één bepaald type transparant geleidende oxide. Bij voorkeur omvatten de eerste en tweede film hetzelfde type transparant geleidende oxide. De transparant geleidende oxides worden bij voorkeur gekozen uit de groep van tinoxide, zinkoxide en/of indium-tinoxide. In een bijzonder geschikte uitvoeringsvorm van de uitvinding omvatten de eerste en tweede film tinoxide.

Als substraat kunnen de gebruikelijke materialen worden toegepast. Bij voorkeur omvat het substraat een metaal, keramiek, glas of een materiaal dat één of meer polymeren omvat, zoals bijvoorbeeld een plastic. Het substraat kan hierbij eventueel al zijn voorzien van een coating of samenstel aan coatings. Deze coating kan bijvoorbeeld bedoeld zijn voor de hechtingsverbetering van de transparant geleidende laag of als barrièerecoating die diffusie van schadelijke elementen moet tegengaan. De coating kan ook bestaan uit een samenstel aan coatings die onder meer de actieve laag van de zonnecel omvat.

De uitvinding heeft ook betrekking op een coating welke is aangebracht op een substraat, welke coating tenminste een eerste film en een tweede film omvat die elk een transparant geleidend oxide en een elektronendonor omvatten, waarbij de tweede film tinoxide omvat waarvan de twee dominante kristallijne oriëntaties de (211) en (110) oriëntaties zijn.

In dat geval wordt bij voorkeur de eerste film op een substraat aangebracht of op de actieve laag van een zonnecel. Bij voorkeur is de eerste film op een substraat aangebracht. In een bijzonder geschikte uitvoeringsvorm omvatten zowel de eerste als tweede film tinoxide.

In de verschillende uitvoeringvormen van de coating volgens de uitvinding is in de tweede film de gemiddelde deeltjesgrootte van de kristallen van het transparant geleidende oxide 50-500 nm, bij voorkeur 100-300 nm.

Bij voorkeur heeft de tweede film een totale dikte van 300-900 nm. Bij voorkeur heeft de eerste film een totale dikte van 50-500 nm.

In een bijzonder geschikte uitvoeringsvorm van de uitvinding heeft de coating een totale dikte van 300-1000 nm.

De uitvinding heeft voorts betrekking op een zonnecel welke een coating volgens de uitvinding omvat. De eerste film kan op de actieve laag zijn aangebracht waarna op de bovenkant van de eerste film de tweede film is aangebracht. Hierna wordt er doorgaans ter bescherming een substraat aangebracht op de tweede film van de coating. In een andere uitvoeringsvorm, welke de voorkeur heeft, wordt de eerste film op een substraat aangebracht, waarna de tweede film op de bovenkant van de eerste film wordt aangebracht. Vervolgens worden de actieve laag en de andere componenten van de zonnecel aangebracht op het aldus verkregen gecoate substraat.

De uitvinding heeft tevens betrekking op een werkwijze voor het aanbrengen van de coating volgens de uitvinding op een substraat, waarin tenminste een eerste en tweede mengsel die elk één of meer precursors voor een transparant geleidend oxide en een elektronendonor omvatten op het substraat worden aangebracht, waarbij het tweede mengsel zodanig is samengesteld dat in relatieve zin tenminste 10 procent minder elektronendonor in de film worden ingebouwd in vergelijking met de film gedeponeerd door het eerste mengsel.

Bij voorkeur wordt het eerste mengsel op het substraat aangebracht, waarna op de bovenkant van de eerste film het tweede mengsel wordt aangebracht en de tweede film wordt gevormd.

De eerste en tweede film kunnen met bekende technieken worden gemaakt. Dergelijke technieken zijn bijvoorbeeld de plasma spuittechniek, chemische dampafzettingstechniek, de plasma geassisteerde chemische dampafzettingstechniek, de fysische dampafzettingstechniek en de plasma geassisteerde fysische dampafzettingstechniek, waarbij gebruikelijke procescondities worden toegepast. Om een film te bereiden die tinoxide omvat kunnen deze technieken worden toegepast waarbij

bijvoorbeeld een mengsel van tintetrachloride, water, methanol en waterstofferfluoride wordt gebruikt.

## CONCLUSIES

1. Coating welke is aangebracht op een substraat, omvattende tenminste een eerste film en een tweede film die op elkaar zijn aangebracht en elk een transparant geleidend oxide en een elektronendonor omvatten, waarbij de tweede film in relatieve zin tenminste 10 procent minder elektronendonor omvat dan de eerste film.
- 5
2. Coating volgens conclusie 1, waarin de eerste film op het substraat is aangebracht.
- 10 3. Coating volgens één der conclusies 1-2, waarin de tweede film in relatieve zin tenminste 25 procent minder elektronendonor omvat dan de eerste film.
- 15 4. Coating volgens conclusie 3, waarin de tweede film in relatieve zin tenminste 50 procent minder elektronendonor omvat dan de eerste film.
5. Coating volgens één der conclusies 1-4 waarin de elektronendonor gevormd wordt door zuurstofdeficiënties en/of gekozen wordt uit de dopants fluor, antimoon, chloor, gallium, tin, zink, boor, niobium en/of aluminium.
- 20 6. Coating volgens conclusie 5 waarin de dopant gekozen is uit de groep van fluor, chloor, antimoon en/of niobium.
7. Coating volgens conclusie 6 waarin de dopant fluor omvat.

8. Coating volgens één der conclusies 1-7 waarin de elektronendonor in de tweede film aanwezig is in een hoeveelheid van hoogstens 13 atoom procent.

5 9. Coating volgens één der conclusies 1-8 waarin de elektronendonor in de eerste film aanwezig is in een hoeveelheid van hoogstens 15 atoom procent.

10 10. Coating volgens één der conclusies 1-9, waarin het transparant geleidende oxide gekozen is uit de groep van tinoxide, zinkoxide en/of indium-tinoxide.

15 11. Coating volgens conclusie 10, waarin de eerste film en tweede film tinoxide omvatten.

20 12. Coating volgens één der conclusies 1-11, waarin in de tweede film de gemiddelde deeltjesgrootte van de kristallen van het transparant geleidende oxide 50-500 nm is.

25 13. Coating volgens één der conclusies 1-12, waarin de tweede film een totale dikte heeft van 300-900 nm.

14. Coating volgens één der conclusies 1-13, waarin de eerste film een totale dikte heeft van 50-500 nm.

30 15. Coating welke is aangebracht op een substraat, omvattende een film die een transparant geleidend oxide en een elektronendonor omvat, waarbij de film tinoxide omvat waarvan de twee dominante kristallijne oriëntaties de (211) en (110) oriëntaties zijn.

16. Coating volgens conclusie 15, waarin de gemiddelde deeltjesgrootte van de kristallen van het transparant geleidende oxide 50-500 nm is.

5 17. Coating volgens conclusie 15 of 16, omvattende tenminste een eerste en een tweede film die elk een transparant geleidend oxide en een elektronendonor omvatten, waarbij de tweede film tinoxide omvat waarvan de twee dominante kristallijne oriëntaties de (211) en (110) oriëntaties zijn.

10 18. Coating volgens conclusie 17, waarin de eerste film op het substraat is aangebracht.

19. Coating volgens één der conclusies 17-18, waarin de eerste en tweede film beide tinoxide omvatten.

15 20. Coating volgens één der conclusies 1-19, waarin de coating een totale dikte heeft van 300-1000 nm.

21. Coating volgens één der conclusies 1-20, waarin het substraat van metaal, keramiek of glas is gemaakt of van een materiaal dat één of meer polymeren omvat.

20 22. Zonnecel omvattende een coating volgens één der conclusies 1-21.

25 23. Werkwijze voor het aanbrengen van de coating volgens één der conclusies 1-14, en 17-22 op een substraat, waarin tenminste een eerste en tweede mengsel die elk één of meer precursors voor een transparant geleidend oxide en een elektronendonor omvatten op het substraat worden aangebracht, waarbij het tweede mengsel zodanig is samengesteld dat in

relatieve zin tenminste 10 procent minder elektronendonor in de tweede film wordt ingebracht.

24. Werkwijze volgens conclusie 23, waarin het eerste mengsel op het substraat wordt aangebracht en de eerste film wordt gevormd, waarna op de bovenkant van de eerste film het tweede mengsel wordt aangebracht en de tweede film wordt gevormd.